

新奇物性解明のための精密構造解析 I —CuO ナノ粒子に於ける巨大負熱膨張—

久保園 紘士*・鄭 旭光** 山田 浩志*** 徐 超男***

Structural Study for Novel Materials Exhibiting Exotic Properties I -Giant Negative Thermal Expansion in Nanoparticle CuO -

By

Hiroto KUBOZONO, X.G. ZHENG, Hiroshi YAMADA and C.N. XU

Abstract: This article reports an unusual negative thermal expansion (NTE) in nanoparticles of cupric oxide, CuO. This work is intended to provide a structural insight to our recent finding of a dramatic suppression of antiferromagnetic transition in nanoparticle CuO [Phys. Rev. B **72**, 014468 (2005)]. While bulk CuO has a zero thermal expansion below the magnetic transition temperature T_N , nanoparticle CuO shows a large NTE coefficient up to -2.68×10^{-5} , which is higher than the record value of the giant NTE compound $Zr(WO_4)_2$.

Key words: Negative thermal expansion, Nanoparticle CuO, Spin-lattice coupling, Antiferromagnet.

1. 研究背景

固体物質の構造研究は基礎物性の理解や機能性向上の観点から重要であり、X線構造解析は原子レベルの構造を調べる上で有効な手法である。リートベルト法解析手法の進歩及び強力なX線源である放射光の出現により通常の粉末X線では解析が困難であった複雑な構造を持つ物質や、ナノ粒子などにおいても精密な解析ができるようになった。本研究は放射光X線回折を用いて新奇物性を発見された物質の構造特性を調べた。

CuO は遷移金属の単酸化物である。他の遷移金属酸化物 NiO、CoO が立方晶系に属すのに対し、CuO は対称性の低い単斜晶系に属する。室温での CuO の結晶構造は Tunell らによって解析され、Asbrink らによって格子定数、原子位置が精密化された^{1,2}。Table 1 は室温での CuO の結晶構造パラメーターを示している。20K-1000K の広い温度範囲における結晶構造は鄭、山田によって詳細に調べられ^{3,4}、新たなピークや消滅則は観測されず、構造は変化しない事が確認された。

Table 1 Structural parameters for CuO

Crystal system	Monoclinic		
Space group	$C2/c(\text{No.15})$		
Lattice constants	$a=4.68482(11)\text{\AA}$	$b=3.42272(9)\text{\AA}$	
	$c=5.12924(13)$	$\beta = 99.5670(9)^\circ$	$V = 81.103(4)\text{\AA}^3$
Atomic position			
Cu	$(1/4, 1/4, 0)$		
O	$(0, y, 1/4) \quad y = 0.4215(5)$		

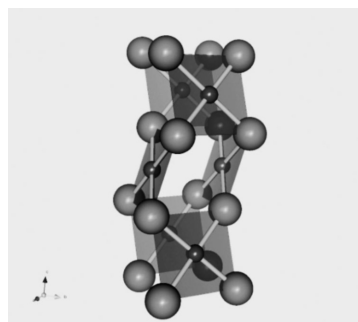


Fig. 1 A structural view of CuO.

平成 18 年 5 月 1 日受理

*工学系研究科物理学専攻博士前期課程

**理工学部物理科学教室

***産総研九州センター

©佐賀大学理工学部

一般に銅酸化物超伝導体の結晶構造は共通して 2 次元の Cu-O 平面を含んでおり、この Cu-O 平面が高温超伝導の発現に重要な役割を果たしていると考えられてきた。Figure 1 に示したように CuO は Cu-O 平面のみから構成される最単純銅酸化物であり、そのため CuO については盛んに研究が行われてきた。特に 3d Cu²⁺ スピン間の磁気的な結合は注目され、磁気特性について詳しく調査された。熱容量測定^{5,6} 中性子散乱実験^{7,8,9}、磁化率測定³ では反強磁性体転移温度 $T_{N1}=230\text{K}$ 、 $T_{N2}=213\text{K}$ で逐次相転移する性質を持っていることが明らかになっている。CuO は T_{N1} 以下の非整合秩序状態と T_{N2} 以下の整合した反強磁性秩序状態を示し、Cu の一部を非磁性原子で希釈した実験では反強磁性転移温度が急激に減少し、200K 以下の転移では T_{N1} 、 T_{N2} は単一の転移温度になることが鄭らによって報告されている^{10,11,12}。また、キャリア・ドーピングを行った試料では高温超伝導系特有と考えられたチャージ・ストライプに類似した電荷秩序が鄭らによって報告され^{12,13}、さらに、CuO は格子・スピン間に強い相関を持った物質であることが明らかにされている³。山田らは CuO バルク結晶が T_N 以下でほとんど熱膨張を示さなくなるという特異な現象を発見した⁴。高温から低温に冷却するにつれて格子定数は一様に減少するが、磁気転移温度である約 230K 以下では β を除いてほとんど変化がなくなり熱膨張係数がゼロに近くなる。また T_{N1} と T_{N2} 間では小さな変化が見られ、格子とスピンに強い相関があることが再確認された。

最近、佐賀大学凝縮系物理学研究室はミュオン・スピン緩和・回転 (μSR) 実験によって粒径 5 nm 前後の CuO ナノ粒子の T_N が約 30 K まで大きく減少するという顕著なナノサイズ効果を発見した¹⁴。このように、CuO は強い格子・スピン相関が存在し、磁気相互作用がナノサイズ効果を顕著に受ける事が実証されている。しかし、従来表面効果のみを考慮した平均場理論では T_N が約 1/10 程度の減少しか予想されず、この劇的なナノ効果を説明できない。本研究はこのような背景で CuO ナノ粒子における格子の振舞いの解明及びこれに基づくナノ磁気効果の原因究明を目的とした。

2. 実験

CuO ナノ粒子の作製には遊星型ボールミルを使用し、単結晶からナノ粒子に達するまで十分な時間をかけて粉碎した。ここで用いた単結晶は化学気相輸送法を用いて作製した結晶性の高い高純度の単結晶である¹⁵。この組み合わせによって Fig. 2 に示したように格子欠陥を含まず良質のナノ結晶試料を得た (通常のゾルゲル低温分解によるナノ粒子の作製では結晶性の高いナノ粒子は得られない)。ボールミル

で欠陥が無いのは意外であったが、各サイズ粒子の比較観察によってサブミクロンまでの粒子に高密度に存在していた格子欠陥はナノサイズでは完全に消失することが判明した。これはナノ粒子ではエネルギーの高い準安定な欠陥が格子振動による緩和で解消された結果と推察される。

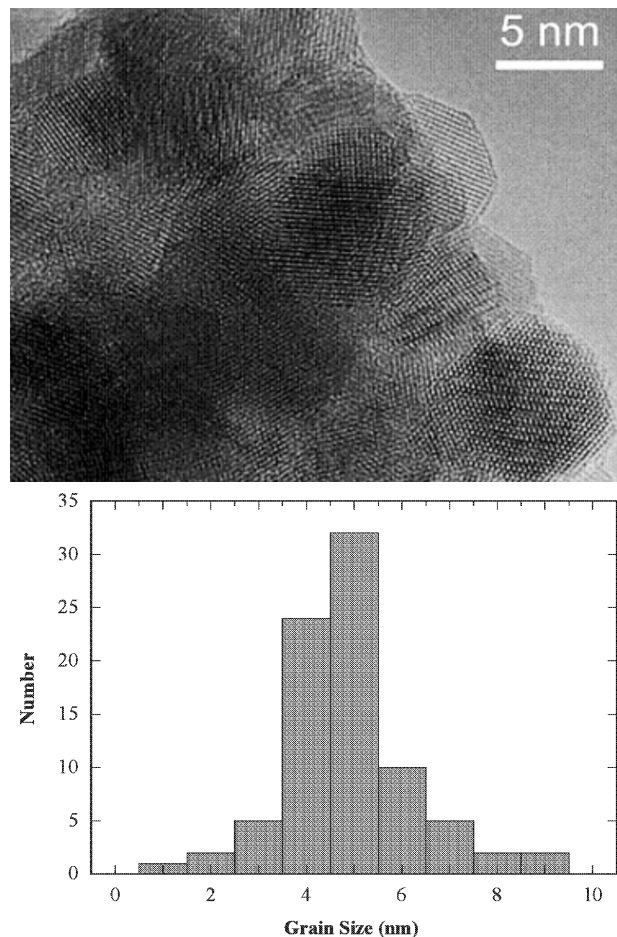


Fig. 2 The upper panel: high-resolution electron microscopy image of nanoparticle CuO. The lower panel: size distribution of the nanoparticle assembly.

ナノ粒子の X 線回折強度は非常に弱く、ピークの半値幅が広いと、通常の実験室で使われている特性 X 線での精密な解析は困難である。そこで本実験は強度の極めて高いデータを得ることができる放射光 X 線を利用した。実験は SPring-8 の粉末 X 線回折用共同ライン BL02B2 に設置された大型デバイ・シェーラー型回折装置を用いて行った (Fig. 3)。ナノ粒子の試料は $\phi 0.5\text{ mm}$ のキャプラリーガラスに詰めて波長 $\lambda = 0.500821\text{ \AA}$ の X 線を照射した。測定温度は 300K-20K の範囲について行い、300-200K では窒素ガス吹付け型低温装置を、それ以下では He 循環型クライオスタットを利用して冷却した。イメージングプレートに記録された回折線は一次元データ

に変換し、リートベルト法を用いて格子定数を中心に結晶構造パラメーターを精密化した。計算にはリートベルト解析ソフト RIETAN2000 を使用した¹⁶⁾。

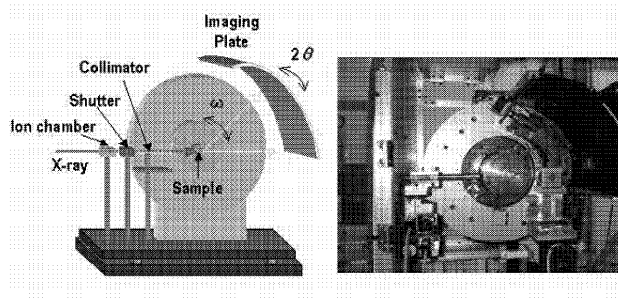


Fig. 3 Experimental set up for powder synchrotron X-ray diffraction at BL02B2, Spring-8.

3. 解析結果

Figure 4 は実験で得られた室温での回折データである。ナノ粒子特有の半値幅の広いピークが得られている。しかし放射光を利用した事によって高角側のピークも明瞭に捉え解析に十分な数のピークを得ることができた。Figure 5 は各主要温度における低角側の最強ピーク 2 つを示したものである。温度が低下するにしたがって低角側にピークがシフトしていく様子が示されている。低角側へのピークのシフトは格子定数が大きくなる事を表しており、実験結果は低温に冷却していくに従って結晶格子が大きくなるという負の熱膨張現象を示している。

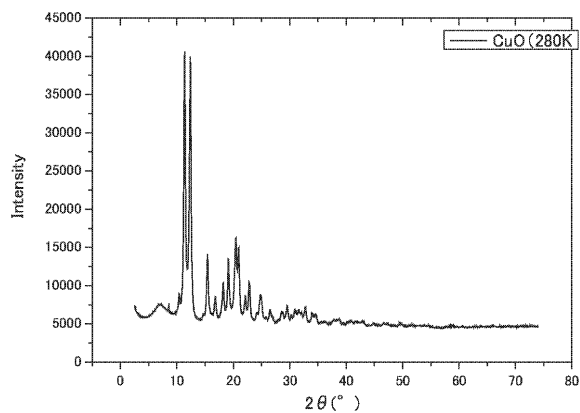


Fig. 4 Synchrotron X-ray diffraction pattern at room temperature.

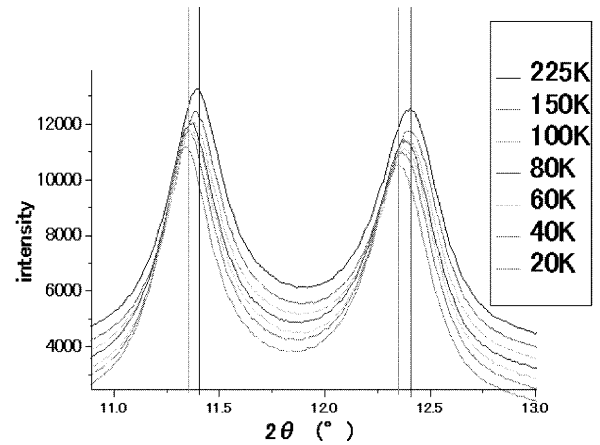


Fig. 5 Synchrotron X-ray diffraction patterns at various temperatures showing the peak shift to lower angles upon cooling and, therefore, negative thermal expansion.

Figure 6 は室温でのリートベルト解析結果を例示し、Table 2 に全測定温度での結果をまとめている。

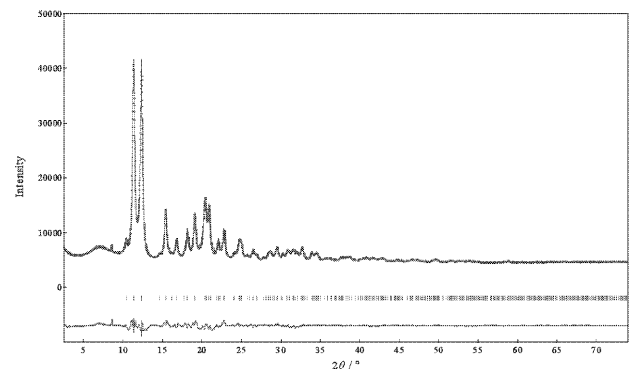


Fig. 6 An example of the Rietveld analysis for data taken at 280 K.

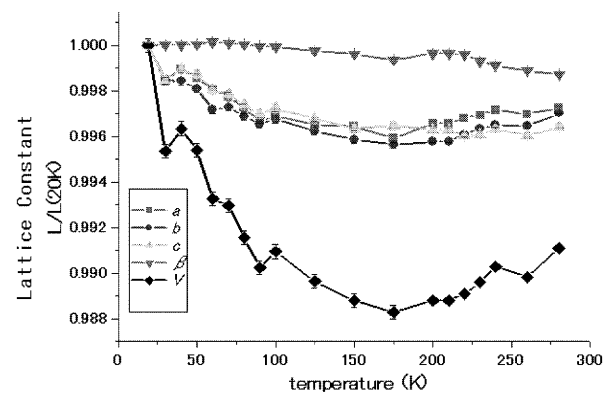


Fig. 7 Temperature dependence of the lattice constants showing a striking negative thermal expansion.

Table 2 Rietveld analysis results for nanoparticle CuO at various temperatures.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	R_{wp}/R_e
19	4.7029(8)	3.4407(5)	5.1633(9)	99.48(13)	82.40(2)	5.05/2.16
30	4.6953(8)	3.4353(5)	5.1552(9)	99.48(13)	82.02(2)	5.10/2.19
40	4.6977(8)	3.4353(5)	5.1578(9)	99.48(13)	82.10(2)	5.06/2.18
50	4.6958(8)	3.4342(5)	5.1567(9)	99.48(13)	82.02(2)	5.03/2.20
60	4.6933(8)	3.4310(5)	5.1533(9)	99.49(14)	81.84(2)	5.01/2.21
70	4.6920(8)	3.4313(5)	5.1522(9)	99.48(11)	81.82(2)	5.19/2.22
80	4.6897(8)	3.4300(5)	5.1498(9)	99.48(14)	81.70(2)	5.15/2.22
90	4.6869(8)	3.4288(5)	5.1478(9)	99.47(11)	81.59(2)	5.11/2.23
100	4.6879(8)	3.4295(5)	5.1490(9)	99.47(11)	81.65(2)	5.08/2.24
125	4.6861(8)	3.4278(5)	5.1467(9)	99.45(11)	81.54(2)	5.09/2.24
150	4.6857(8)	3.4265(5)	5.1444(9)	99.44(11)	81.47(2)	5.03/2.25
175	4.6834(8)	3.4257(5)	5.1451(9)	99.41(11)	81.43(2)	4.90/2.25
200	4.6864(5)	3.4262(3)	5.1442(9)	99.445(8)	81.47(15)	4.45/2.22
210	4.6864(5)	3.4262(3)	5.1442(9)	99.445(8)	81.47(15)	4.78/1.27
220	4.6875(3)	3.4273(3)	5.1428(9)	99.440(8)	81.50(15)	4.54/1.27
230	4.6881(3)	3.4281(3)	5.1431(9)	99.410(6)	81.54(11)	3.62/1.29
240	4.6892(3)	3.4287(3)	5.1444(9)	99.393(4)	81.603(9)	2.73/1.29
260	4.6883(3)	3.4285(3)	5.1429(9)	99.369(4)	81.564(9)	2.69/1.28
280	4.6896(3)	3.4305(3)	5.1448(9)	99.352(4)	81.669(9)	2.62/1.27

各温度の結果から従来の構造モデルで十分なフィッティングが得られていることがわかる。R 因子は 280K で十分に低く、他の温度でも格子の膨張について十分に議論できる値といえる。Figure 7 は解析によって得た格子定数を温度に対して示したものである。300K から冷却するにつれて格子定数 a, b, c が等方的に減少する様子を確認できる。しかし、約 175K から冷却するにつれて格子定数は増加し、熱膨張係数の符号が負に反転したような特異な現象を示す。この負の熱膨張は体積の変化ではより顕著に現れる。負の熱膨張現象が現れる温度 (175K) は前述の μ SR 実験でミュオンスピン緩和が変化し始めた温度と一致する。さらに急激に格子が膨張しはじめる温度 (70K) は μ SR で急激なスピン緩和が急激に進んだ温度である。これらの事から、この負の熱膨張現象が磁気的秩序の発達に密接に関係しているといえる。

4. 考 察

負の熱膨張を示す物質として $\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$ が良く知られている¹⁷。 $\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$ における負の線熱膨張係数は既存物質では極めて高い ($\alpha = -9 \sim -10 \times 10^{-6}/\text{K}$) とされているが、CuO ナノ粒子の線熱膨張係数は $\alpha = -2.68 \times 10^{-5}$ であり、これまでに例のない巨大な負の熱膨張を示す。CuO ナノ粒子と同じく反強磁性体で負の熱膨張を示す物質として、 MnF_3 バルク結晶が報告されている。 MnF_3 の場合、負の熱膨張は反強磁性相転移温度 T_N 以下で現れる。このことから磁気的秩序の発達に負の熱膨張と関係していると考えられている¹⁸。CuO バルク結晶と CuO ナノ粒子も同様に T_N 以下で異常な熱膨張を示すことから、磁気的秩序の発達による負の体積膨張効果を受けていると考えられる。CuO バルク結晶のゼロ熱膨張は、強磁性

を示す Fe-Ni 合金などに見られるインバー効果現象に類似している。インバー効果は磁気モーメントの大きさが温度、圧力、磁場等の外部変数に大きく影響されることによって現れる現象として知られており、磁気モーメントの増大が自発体積磁歪となって現れる。インバー効果の特徴である非常に小さい膨張係数は、格子振動の非調和項による正の体積膨張効果と自発体積磁歪による負の体積膨張効果が打ち消し合うことにより現れる現象である。上で述べたとおり CuO バルク結晶のゼロ熱膨張は正負の体積膨張効果がつりあった状態と考えられる。それに対し、CuO ナノ粒子は正と負の体積膨張効果の均衡が崩れた事によっての負の熱膨張に転じた可能性が高いと我々は考えている。このことを考慮し次のような簡単なモデルを提案する。

「結晶がバルクからナノに変化する事による結晶内原子の減少に伴って、非調和振動の効果が減少する。その結果として相対的に磁気相互作用が体積膨張に寄与する割合が大きくなり負の熱膨張効果が現れる」。

このモデルは格子サイズがある程度のサイズになるまで、小さいほど巨大な負の熱膨張が起こる可能性を示しており、負の熱膨張率の粒子サイズ依存性を評価する事によって確かめる事ができる。このため粒子サイズを変えた更なる検証が望ましい。関連実験として格子・スピン間の相関の強い物質と知られる MnF_2 のナノ粒子に対して、放射光 X 線回折実験を行い、類似した負の熱膨張を確認できた。したがってこれらの現象が格子とスピンの間に強い相関を持つ系に共通の特徴である可能性が高いと予想される。

5. 結 論

強い格子・スピン相関を持つ CuO のナノ粒子を放射光 X 線回折実験により詳細に調べた。リートベルト法による精密構造解析により格子の温度依存性を明らかにし、CuO ナノ粒子において他の物質では見られないほどの巨大な負の熱膨張を発見した。CuO ナノ粒子の負の熱膨張は、ナノサイズ効果による格子の非調和振動変化によって現れる可能性が高い。負の熱膨張は磁気的秩序の発達と密接に関係し、これらの現象が格子とスピンの間に強い相関を持つ系に共通の特徴である可能性が高い。

参 考 文 献

- (1) GT Tunnell, E. Posniak and CJ Ksanda, Z. Kristallogr. **90**, 120 (1935).
- (2) S. Asbrink and LJ Norrby, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. **26**, 8 (1970).
- (3) X.G. Zheng, C.N. Xu, E. Tanaka, Y. Tomokiyo, H. Yamada, Y. Soejima, Y. Yamamura and T. Tsuji, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 1054-1063 (2001).
- (4) H. Yamada, X.G. Zheng, Y. Soejima, and M. Kawaminami, Phys. Rev. B **69**, 104104 (2004).
- (5) R.W. Millar, J. Am. Chem. Soc. **51**, 215 (1929).
- (6) M.S. Seehra, Z. Feng and R. Gopalakrishnan, J. Phys. C **21**, L1051 (1988).
- (7) B.X. Yang, J. M. Tranquada and Shirane, Phys. Rev. B **38**, 174 (1988).
- (8) B.X. Yang, T.R. Thurston, J.M. Tranquada and G. Shirane, Phys. Rev. B **39**, 4343 (1989).
- (9) J.B. Forsyth, P.J. Brown and B.M. Wanklyn, J. Phys. C **21**, 2917 (1988).
- (10) X. G. Zheng, H. Yamada, Daniel J. Scanderbeg, M. B. Maple and C. N. Xu, Phys. Rev. B **67**, 214516 (2003).
- (11) K. Saito, S. Ikeuchi, Y. Nakazawa, X. G. Zheng, M. B. Maple, and M. Sorai, Solid State Commun. **125**, 23 (2003).
- (12) X. G. Zheng, Y. Kodama, Kazuya Saito, E. Tanaka, Y. Tomokiyo, H. Yamada, and C. N. Xu, Phys. Rev. B **69**, 094510 (2004).
- (13) X.G. Zheng, C.N. Xu, Y. Tomokiyo, E. Tanaka, H. Yamada, and Y. Soejima: Phys. Rev. Lett. **85**, 5170 (2000).
- (14) X. G. Zheng, C. N. Xu K. Nishikubo, K. Nishiyama, W. Higemoto, W. J. Moon, E. Tanaka and E. S. Otake, Phys. Rev. B **72**, 014464 (2005).
- (15) X.G. Zheng, M. Suzuki, and C.N. Xu, Materials Research Bulletin, **33**, 605-610 (1998).
- (16) F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum **321-324**, 198 (2000).
- (17) T. A. Mary, J. S. O. Evans, T. Vogt, A. W. Sleight, Science Vol. **272**, 90 (1996).
- (18) Brett A. Hunter Brendan J. Kennedy and Tom Vogt, Phys. Rev. B **69**, 020410R (2004).